

Etude de l'interaction entre l'hydroxosulfure de cobalt et l'hydrogène

**PICHON CAROLINE⁽¹⁾, PIJOLAT MICHÈLE^(1, *), MILLARD-PINARD NATHALIE⁽²⁾,
CHEVARIER ALAIN⁽²⁾, LEVERD PASCAL⁽³⁾**

⁽¹⁾ *Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, Centre SPIN, Département ProcESS, LPMG UMR 5148, 158 Cours Fauriel 42023 Saint-Etienne Cedex 02, France*

⁽²⁾ *Université Lyon 1, Lyon, F-69003, France ; Institut de Physique Nucléaire de Lyon ; CNRS, UMR5822, 4 rue Enrico Fermi, Villeurbanne, F-69622, France*

⁽³⁾ *Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire BP 17, 92262 Fontenay-aux-Roses, France*

Résumé

Les effluents liquides générés lors du traitement du combustible nucléaire usé sont enrobés dans une matrice de bitume. L'hydroxosulfure de cobalt, CoSOH, est utilisé pour piéger l'hydrogène formé lors de la radiolyse de ces enrobés bitumineux. Des expériences de piégeage d'hydrogène ont été réalisées à température ambiante selon deux techniques (la gravimétrie et la manométrie) afin de comprendre le mode d'action de ce solide vis-à-vis de l'hydrogène. Les expériences de gravimétrie et de manométrie ont montré que la capacité maximale de piégeage d'hydrogène est égale à $0,59 \pm 0,18$ mole d'hydrogène par mole de cobalt. L'analyse des phases présentes après interaction avec l'hydrogène a permis de conclure à la réaction suivante : $9 \text{ CoSOH} + 11/2 \text{ H}_2 = \text{Co}_9\text{S}_8 + 9 \text{ H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{S}$. Du fait de la présence d'une phase minoritaire $\text{Co}(\text{OH})_2$ dans le solide initial, une deuxième réaction en parallèle, entre H_2S produit et $\text{Co}(\text{OH})_2$ est envisagée, en accord avec les caractérisations effectuées et les bilans de masse mesurés.

Mots-Clés:

hydroxosulfure de cobalt ; hydrogène ; sorption ; réaction chimique ; germination et croissance

I Introduction

Dans le domaine nucléaire en France, le bitume est principalement utilisé pour le conditionnement des boues radioactives générées lors des différentes étapes de traitement du combustible irradié. A la production et pendant les phases d'entreposage des colis, l'auto-irradiation (radiolyse) du bitume induit une production d'hydrogène et un gonflement potentiel du volume total de l'enrobé par accumulation de bulles. Cependant, le gonflement des enrobés est susceptible de poser des problèmes de sûreté car il peut conduire à des phénomènes de débordement et oblige à limiter le taux de remplissage des fûts. La comparaison de différents sites d'entreposage (La Hague et Marcoule) a montré que la présence de sulfure de cobalt limitait le gonflement et a conduit à proposer que ce sulfure serait un « inhibiteur de production de gaz de radiolyse ».

L'irradiation d'échantillons bitumeux (Bernat, 1994) a permis de confirmer que la réduction importante de la production d'hydrogène pouvait être attribuée à la présence de sulfure de cobalt dans les sels de coprécipitation du procédé de décontamination des effluents liquides. (Loussot, 2006) a testé différents sulfures et a montré que CoSOH est le sulfure le plus efficace pour piéger l'hydrogène de radiolyse. Nous avons également confirmé ces résultats en montrant que la sorption d'hydrogène par CoSOH est indépendante de la radiolyse des composés organiques, et qu'il s'agit d'une interaction directe entre le solide et le gaz (Loussot *et al.*, 2006 ;

* Auteur à qui la correspondance devrait être adressée : mpijolat@emse.fr

Pichon *et al.*, 2007). (Camaro *et al.*, 2005) ont déposé un brevet sur CoS(OH) comme composé piègeur d'hydrogène et piégeant 0,5 mole d'hydrogène par mole de cobalt. Le mécanisme proposé met en jeu une réaction chimique conduisant à la formation de CoS et d'eau. (Loussot *et al.*, 2006) ont confirmé que le solide piège 0,5 mol H₂/mol Co. De plus, une réaction chimique conduisant à la formation de Co₉S₈ a été mise en évidence pour une pression d'hydrogène supérieure à 1300 hPa. Dans ce travail, nous avons focalisé notre attention sur la compréhension de la nature de l'interaction entre H₂ et CoSOH. Pour cela, nous avons réalisé des expériences de sorption d'hydrogène selon deux techniques : la thermogravimétrie et la manométrie, et le solide a été caractérisé avant et après interaction avec l'hydrogène.

II Méthodes expérimentales

II.1 Synthèse du solide

L'hydroxosulfure de cobalt est obtenu à température ambiante par précipitation d'une solution aqueuse de nitrate de cobalt (0,1 M) avec une solution de Na₂S, 9H₂O (0,1 M). Le précipité noir formé est ensuite lavé cinq fois avec une grande quantité d'eau distillée, filtré et séché sous vide primaire : on obtient l'hydroxosulfure de cobalt CoO_xS_yH_z. De plus, ce solide est très instable à l'air et même pyrophorique lorsqu'il est fraîchement préparé, c'est pourquoi il est stocké sous vide primaire.

II.2 Expériences sous hydrogène

II.2.1 Thermogravimétrie

Les expériences de thermogravimétrie ont permis d'enregistrer sous atmosphère dynamique, la variation de la masse du solide en fonction du temps à température constante sous différentes pressions partielles d'hydrogène (débit total 2 L.h⁻¹). La balance est une thermobalance symétrique SETARAM TAG 24. Un spectromètre de masse BALZERS ThermoStar permet d'analyser les gaz en sortie de la thermobalance et de suivre leur évolution.

II.2.2 Manométrie

Les expériences de manométrie ont permis d'enregistrer sous atmosphère statique, la variation de la pression d'hydrogène en fonction du temps à température ambiante. Le solide est placé sous forme de pastille à l'intérieur de la cellule. Après fermeture, la cellule est vidée par pompage primaire (10⁻³ hPa). L'hydrogène est introduit à la pression désirée (100-1800 hPa). La lecture de la pression se fait grâce à un capteur de pression piézoélectrique fixé de façon étanche à un piquage de la cellule. Afin de connaître la consommation d'hydrogène, on suppose que la quantité d'hydrogène ayant disparu de la phase gazeuse a été fixée par le solide. A la fin de l'expérience, le contenu de la cellule est prélevé et analysé par spectrométrie de masse afin de connaître les dégagements gazeux éventuels liés à la transformation.

II.3 Caractérisation

Les diffractogrammes ont été obtenus sur un diffractomètre Siemens D5000 qui utilise la radiation K α du cuivre. Le logiciel EVA associé à la base de données JCPDS a permis d'indexer les phases cristallines présentes. Les analyses chimiques élémentaires en cobalt, soufre, oxygène et hydrogène ont été réalisées par le Service Central d'Analyse (SCA-CNRS) de Vernaison.

L'acquisition des spectres Raman a été réalisée sur un spectromètre de type Renishaw équipé d'un microscope (objectif de grossissement x50) au Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents. La radiation excitatrice est un faisceau laser d'argon de longueur d'onde 514 nm. Les spectres ont été obtenus dans le domaine 100-1100 cm⁻¹ pendant un temps de comptage de 120 s. La résolution de l'appareil est de 1 cm⁻¹. Pour éviter une remise à l'air du solide après interaction avec l'hydrogène et pour suivre la cinétique de la transformation, nous avons mis au point une cellule adaptée aux dimensions du spectromètre. Celle-ci est une cellule fermée et étanche de 21 cm³ et équipée d'un hublot de quartz en-dessous duquel est placé l'échantillon solide. La cellule peut être mise sous vide ou sous hydrogène (jusqu'à 2000 hPa). Dans ces conditions, la puissance du faisceau laser est de 10 mW.

III. Résultats expérimentaux

III.1 Caractérisation du solide de départ

L'hydroxosulfure de cobalt, composé le plus efficace pour piéger l'hydrogène (Lousot, 2006), est peu connu et mal défini. Lorsque le précipité se forme en présence d'air, il y a oxydation partielle de celui-ci sous forme d'un composé que (Middleton, 1935) a formulé $\text{Co}(\text{SOH})_2$. D'après (Jellinek, 1968), le précipité primaire obtenu à partir des solutions de Co^{2+} , aussi appelé « $\alpha\text{-CoS}$ », a la composition $\text{Co}(\text{SH},\text{OH})_2$. (Dönges, 1947), suppose qu'un sulfure basique de Co(III) est formé, de formule $\text{CoS}(\text{OH})$. Selon (Camaro, 2005 ; Lousot, 2006), le composé obtenu correspondrait à la formule CoSOH .

Nous avons montré précédemment (Pichon, 2006), que l'hydroxosulfure de cobalt est un composé difficile à caractériser. La diffraction des rayons X (Figure 1) montre que le solide initial est amorphe avec des raies de faible intensité qui correspondent à la phase d'hydroxyde de cobalt (quelques pourcents étant donné la sensibilité de l'analyse). $\text{Co}(\text{OH})_2$ peut se former lors de l'hydrolyse des ions sulfure en solution aqueuse. La microscopie électronique en transmission et la spectroscopie infrarouge ont également confirmé la présence de la phase $\text{Co}(\text{OH})_2$. Des analyses par infrarouge et thermogravimétrie sous flux d'hélium (rampe de température min^{-1} jusqu'à 800°C) ont également montré que le solide est hydraté.

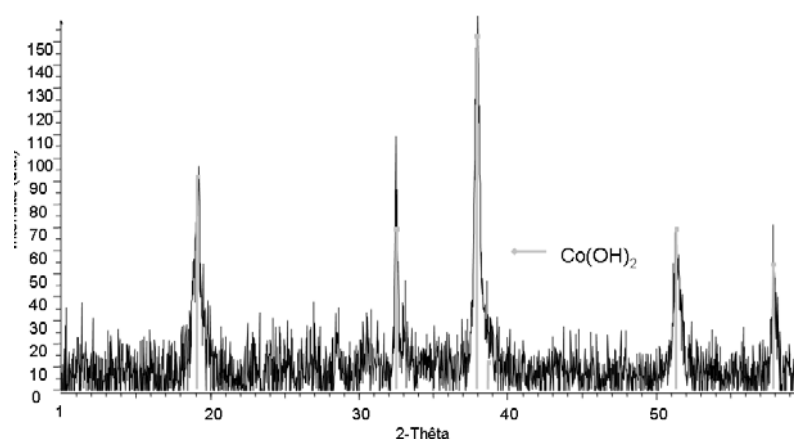


Figure 1. Diffractogramme de l'hydroxosulfure de cobalt initial

La composition de solides issus de plusieurs synthèses est reportée dans le tableau 1.

Tableau 1. Analyses chimiques élémentaires de solides initiaux issus de plusieurs synthèses

Echantillon	H %at	O %at	S %at	% Co	Formule brute
1	35,2	32,3	17,5	15,0	$\text{CoS}_{1,2}\text{O}_{2,1}\text{H}_2$
2	27,1	33,0	20,6	19,2	$\text{CoS}_{1,1}\text{O}_{1,7}\text{H}_1$
3	23,0	33,3	22,1	21,6	$\text{CoS}_{1,0}\text{O}_{1,5}\text{H}_1$
4	24,1	38,6	20,0	17,3	$\text{CoS}_{1,2}\text{O}_{2,2}\text{H}_1$
5	20,6	33,4	24,0	21,9	$\text{CoS}_{1,1}\text{O}_{1,5}\text{H}_0$
6	34,3	36,3	16,3	21,9	$\text{CoS}_{1,2}\text{O}_{2,8}\text{H}_2$
7	28,8	37,9	18,3	15,0	$\text{CoS}_{1,2}\text{O}_{2,5}\text{H}_1$

La composition des solides en oxygène et hydrogène est très variable d'un lot à l'autre. Ceci peut s'expliquer d'une part, par le fait que selon les synthèses, les solides sont plus ou moins hydratés et d'autre part, par la présence de phases secondaires ($\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{CoSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Ainsi, en tenant compte de toutes les caractérisations effectuées sur ce solide et des résultats reportés dans la littérature, la composition de l'hydroxosulfure de cobalt semble être proche de $\text{CoSOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, la teneur en eau ne pouvant pas être déterminée de manière précise.

III.2 Interaction entre l'hydrogène et l'hydroxosulfure de cobalt

III.2.1 A température ambiante

Les expériences de manométrie réalisées à température ambiante ont permis d'enregistrer sous atmosphère statique la variation de la pression d'hydrogène en fonction du temps. Les courbes obtenues sont présentées Figure 2.

Des courbes similaires ont également été obtenues en thermogravimétrie, sous atmosphère dynamique, selon différentes pressions partielles d'hydrogène à température ambiante. Tout d'abord, l'interaction H_2 - CoSOH est un phénomène assez long puisqu'il faut au moins deux semaines pour atteindre un palier de saturation. De plus, l'allure de ces courbes semble être exponentielle. Nous avons tenté d'interpréter ces courbes selon des modèles de dissolution de l'hydrogène au sein du solide (en volume, sites non localisés), d'adsorption dissociative ou non dissociative. Cependant, les modèles testés ne permettent pas d'expliquer correctement le phénomène qui se produit lors de l'interaction entre l'hydrogène et le sulfure de cobalt (Pichon, 2006).

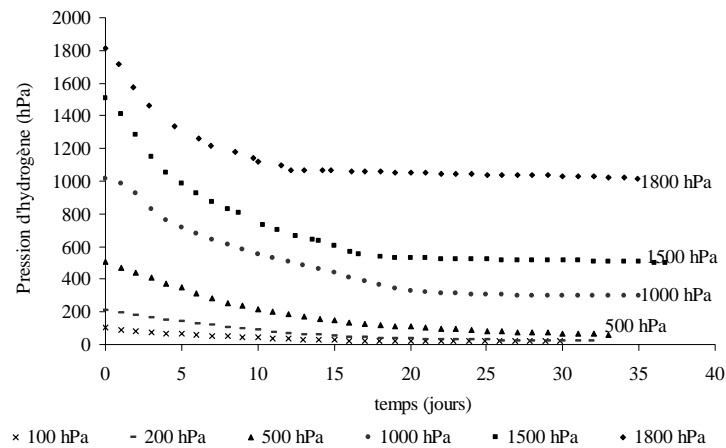


Figure 2. Variations de la pression d'hydrogène en fonction du temps pour différentes pressions initiales d'hydrogène (manométrie)

Afin de déterminer la capacité maximale de piégeage d'hydrogène de CoSOH , une série d'expériences a été effectuée pour des pressions initiales d'hydrogène variant de 100 à 1800 hPa, pour des masses de solide comprises entre 20 et 940 mg. Pour comparer toutes les expériences qui ont été réalisées dans des conditions différentes de pression d'hydrogène, de volume de cellule et de masse de solide, le rapport Q a été défini par la relation (1) :

$$Q = \frac{n_{\text{H}_2}^{\circ}}{n_{\text{solide}}^{\circ}} = \frac{P_{\text{H}_2}^{\circ} \cdot V_c \cdot M_{\text{solide}}}{8,314 \cdot T \cdot m_{\text{solide}}^{\circ}} \quad (1)$$

avec : $n_{\text{H}_2}^{\circ}$: quantité initiale d'hydrogène (mol), $n_{\text{solide}}^{\circ}$: quantité initiale de solide (mol), $P_{\text{H}_2}^{\circ}$: pression initiale d'hydrogène (Pa), V_c : volume de la cellule de manométrie (m^3), M_{solide} : masse molaire du solide ($108 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), $m_{\text{solide}}^{\circ}$: masse de solide (g), T : température (K).

Il représente la quantité initiale d'hydrogène introduit ramenée à la quantité initiale de solide, et permet de prendre en compte tous les paramètres expérimentaux.

La Figure 3 présente les points expérimentaux obtenus (ainsi que ceux de la littérature) pour la quantité d'hydrogène piégé en moles par mole de CoSOH . Les valeurs sont déterminées en faisant l'approximation que toute la masse d'échantillon est sous la forme CoSOH .

Pour $Q \leq 1$ mol/mol, la quantité d'hydrogène fixée par l'hydroxosulfure de cobalt est proportionnelle à Q , avec une très bonne reproductibilité. Au-dessus de 1 mol/mol, la saturation du solide semble atteinte, en moyenne 0,59 mole d'hydrogène par mole de composé, ce qui correspond à 1,1% massique. Les points obtenus pour $Q \geq 1$ mol/mol sont très dispersés (cependant cette dispersion est comparable avec la littérature) ; cette dispersion augmente avec Q . Par comparaison avec les matériaux utilisés pour le stockage renversible d'hydrogène, par exemple les nanotubes de carbone où le stockage d'hydrogène peut être compris entre 0,01 et 2,4 % massique (Hirscher *et al.*, 2001 ; Tarasov *et al.*, 2003), ce solide semble être un bon piège à hydrogène.

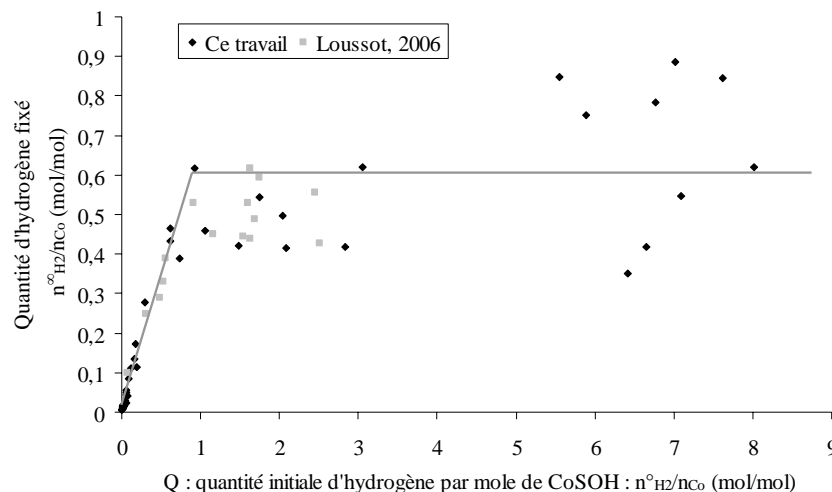


Figure 3. Quantité d'hydrogène fixé par CoSOH en fonction de la quantité initiale d'hydrogène par mole de cobalt

Après interaction avec l'hydrogène, la phase gazeuse a été analysée par spectrométrie de masse. Dans tous les cas, la présence d'eau dans la phase gazeuse et condensée sur les parois de la cellule a pu être observée après interaction. De plus, pour des valeurs de Q élevées, à l'ouverture des cellules de manométrie, une odeur caractéristique de H_2S a pu être constatée.

III.2.2 Effet de la température

Afin d'étudier l'influence de la température sur l'interaction H_2 -CoSOH, des expériences de thermogravimétrie en température ont été réalisées. Le protocole utilisé est le suivant : afin de sécher le solide, celui-ci est chauffé à $180^{\circ}C$ pendant 15 minutes puis la température est ramenée à la valeur choisie ($20, 50, 80, 130, 180$ et $210^{\circ}C$), sous un débit total de 2 L/h d'hélium pur. Après stabilisation de la masse, un mélange contenant 50% d'hydrogène dans l'hélium est introduit à la température choisie. Les figures 4 a) et b) présentent les courbes de variation de masse (%) en fonction du temps obtenues pour des températures allant de 20 à $210^{\circ}C$.

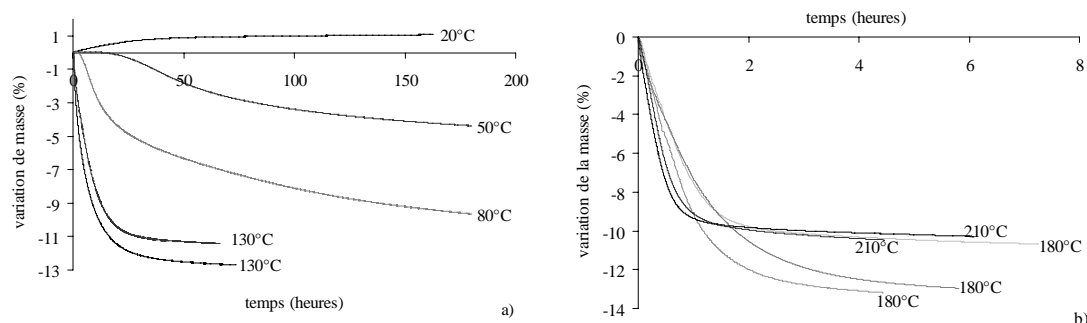


Figure 4. Effet de la température sur l'interaction H_2 -CoSOH à $20, 50, 80$ et $130^{\circ}C$ (a) et 180 et $210^{\circ}C$ (b)

La variation de masse est positive à $20^{\circ}C$, le maximum de prise de masse est de 1,08 % massique. Dès que la température augmente, on observe une perte de masse ainsi qu'une

augmentation de la vitesse de la transformation. Par contre, on constate que les vitesses de perte de masse et les pertes de masse ne sont pas reproductibles. Le Tableau 2 présente les variations de masse totale obtenues à chaque température.

Tableau 2. Variations de masse obtenues à différentes températures

Température (°C)	20	50	80	130	130	180	180	180	210	210
Δm (%)	+ 1,08	- 4,4 ^a	- 9,6 ^a	- 11,4	- 12,7	- 10,7	- 13,0	- 13,2	- 10,3	- 10,5

^a mesuré après 180 h sous H₂ sans qu'un palier ne soit atteint

L'analyse en ligne par spectrométrie de masse lors de ces expériences, a révélé uniquement la présence d'eau. Nous n'avons jamais détecté de sulfure d'hydrogène.

Afin de comprendre quelle est la nature de l'interaction entre le solide et l'hydrogène, nous avons caractérisé l'hydroxosulfure de cobalt après différentes durées d'expériences.

III.3 Caractérisation du solide après interaction avec l'hydrogène

III.3.1 Diffraction des rayons X (DRX)

Les solides ont été caractérisés après interaction avec l'hydrogène par diffraction des rayons X pour différentes valeurs de Q. La Figure 5 présente les diffractogrammes obtenus.

Pour $Q > 0,12$ mol/mol, la phase Co(OH)₂ disparaît. Les diffractogrammes des solides pour lesquels $Q = 0,18$ et $0,30$ mol/mol ne présentent aucun pic de diffraction, le solide paraissant complètement amorphe. Pour $Q > 0,30$ mol/mol, on observe l'apparition de la phase Co₉S₈ dont la cristallisation semble s'améliorer avec la quantité initiale d'hydrogène introduite. Les mêmes résultats ont été obtenus pour les échantillons issus des expériences de thermogravimétrie. La disparition de la phase d'hydroxyde de cobalt a également été confirmée par microscopie électronique en transmission et par spectroscopie infrarouge.

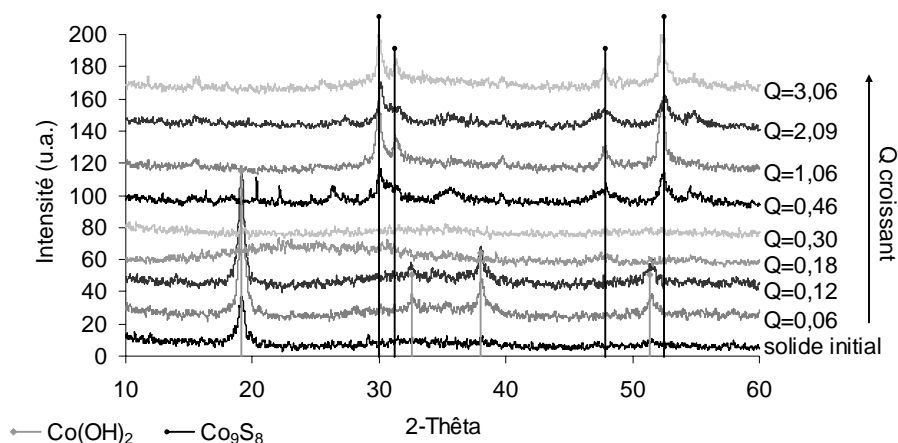


Figure 5. Diffractogrammes obtenus après interaction avec l'hydrogène pour différentes valeurs de Q

III.3.2 Raman

Dans le but de caractériser le solide ayant été en contact avec l'hydrogène sans remise à l'air, nous avons effectué des expériences de manométrie sous différentes pressions d'hydrogène pur dans la cellule Raman in-situ. Le solide a d'abord été analysé sous vide primaire, puis après interaction avec l'hydrogène pendant une semaine. La Figure 6 présente les micrographies et les spectres Raman associés obtenus par micro-spectroscopie Raman pour différentes zones de l'échantillon et pour $Q = 1,3$ mol/mol.

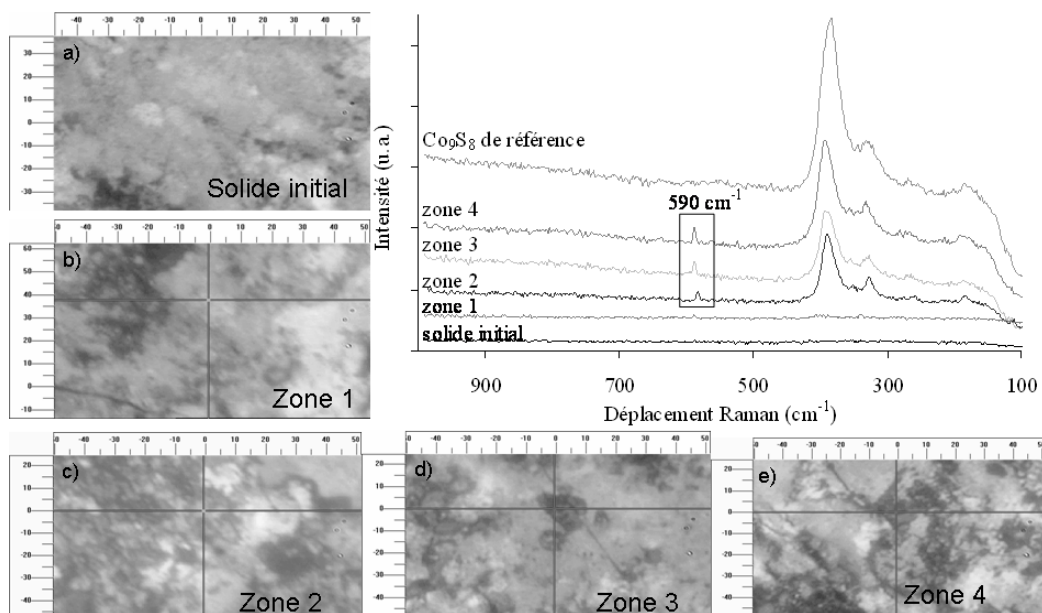


Figure 6. Micrographies et spectres Raman obtenus pour le solide initial sous vide (a) et pour différentes zones du solide après une semaine d'interaction avec l'hydrogène ($Q = 1,3 \text{ mol/mol}$) (b,c,d,e)

Les images sont relativement floues, ce qui s'explique par la présence du hublot en quartz entre la pastille de solide et l'objectif du microscope ($\times 50$). Le spectre Raman du solide initial ne présente aucune bande caractéristique. Après interaction avec l'hydrogène, l'apparition de nouvelles « tâches sombres » assez nombreuses est observée. Les spectres Raman associés à l'analyse de différentes zones de l'échantillon après une semaine d'interaction avec l'hydrogène montrent que la surface du solide est très hétérogène. Certaines zones correspondent à la phase Co_9S_8 , d'autres au solide initial non transformé. De plus, on note la présence d'une bande supplémentaire à 590 cm^{-1} pour les spectres du solide après interaction avec l'hydrogène et pour lesquels la phase Co_9S_8 est présente. Cette bande n'est pas présente sur le spectre de Co_9S_8 de référence. Nous avons attribué cette bande aux liaisons de type S-H (Payen *et al.*, 1989). La présence de Co_9S_8 a été mise en évidence après une semaine d'interaction avec l'hydrogène.

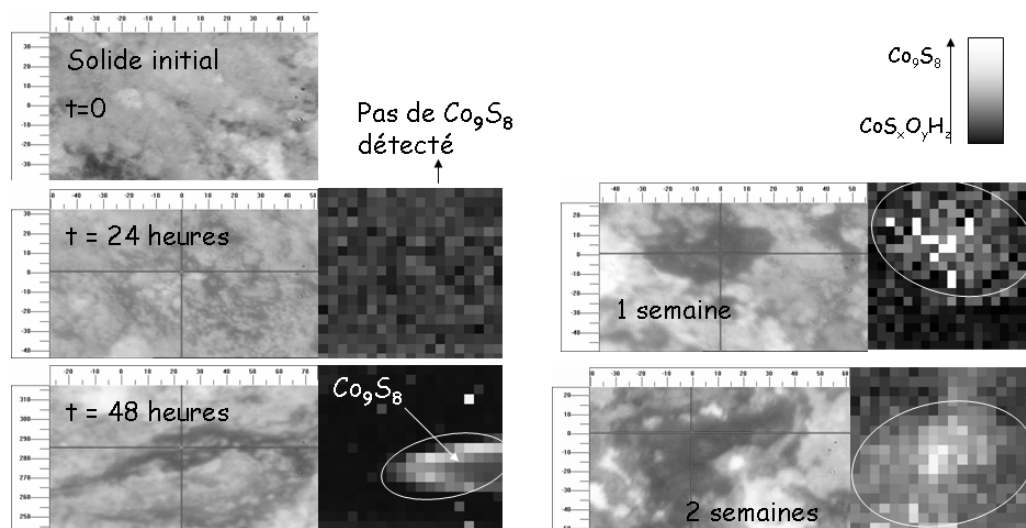


Figure 7. Cartographies Raman in-situ du solide après différentes durées d'interaction avec l'hydrogène ($Q = 1,3 \text{ mol/mol}$)

Afin de compléter ces analyses Raman, une étude cinétique de la formation de Co_9S_8 a été effectuée par cartographies Raman des échantillons après différentes durées d'interaction avec l'hydrogène (Figure 7).

La phase Co_9S_8 semble déjà se former entre le 1^{er} et le 2^{ème} jour. Cette formation est partielle et ne concerne qu'une très faible proportion du solide initial. De plus, dans cette expérience, nous n'avons sondé qu'une petite surface de l'échantillon. Cela signifie, après 24 heures sous hydrogène, que la phase Co_9S_8 peut être présente dans une autre zone ou dans des proportions non détectables par spectroscopie Raman. De plus, nous avons observé la présence de liaisons S-H. Il peut s'agir de groupes S-H ou de H_2S physisorbé à la surface du solide. Etant donné que l'on observe conjointement la présence de Co_9S_8 et de liaisons S-H, l'existence de sulfure d'hydrogène physisorbé à la surface du solide semble plus probable.

Après une et deux semaines d'interaction, les micrographies et les cartographies montrent la croissance de la phase Co_9S_8 à la surface de la pastille au cours du temps.

IV Interprétations et conclusions

D'après les résultats des caractérisations, nous avons vu que la phase $\text{Co}(\text{OH})_2$, présente initialement, disparaît après interaction avec l'hydrogène et que la phase Co_9S_8 apparaît. De plus, cette transformation est accompagnée d'une production d'eau et de sulfure d'hydrogène qui reste adsorbé à la surface du solide, puisqu'il n'a jamais été détecté en phase gazeuse. Nous pouvons alors conclure que la réaction chimique (2) se produit :



Cependant, cette réaction ne permet pas d'expliquer la disparition de $\text{Co}(\text{OH})_2$. Nous proposons que la réaction chimique (3) se produit en parallèle de la réaction (2) :



La combinaison linéaire de (2) et (3) s'écrit :



Le rapport théorique d'hydrogène par atome de cobalt est de 0,56, ce qui est en accord avec la valeur expérimentale déterminée (0,59). De plus, si on reprend les résultats de la thermogravimétrie, il est possible d'interpréter les courbes obtenues. A température ambiante, on observe une prise de masse, l'eau formée reste donc adsorbée à la surface du solide. A 130°C et plus, la transformation est achevée puisqu'on observe un palier ; la perte de masse est due à la désorption de l'eau. Ainsi, si on fait un bilan massique (Tableau 3) aux différentes températures, on constate que les variations de masse attendues (par la réaction 4) sont comparables à celles obtenues expérimentalement.

Tableau 3. Bilan massique entre variation de masse expérimentale et théorique (réaction 4)

Température (°C)	20	560
Δm (%) expérimental	+ 1,08	- 17,7
Δm (%) attendu	+ 1,04	- 16,7

En considérant la réaction (4), on calcule une proportion stœchiométrique d'hydroxyde de cobalt d'environ 9,7 % massique. Ceci est cohérent avec les observations de diffraction des rayons X et de microscopie électronique en transmission du solide initial.

De plus, si on trace les courbes de vitesse de perte de masse en fonction du degré d'avancement α à 180 et 210°C (Figure 8), on observe la présence de deux maxima. L'allure de ces courbes suggère qu'il puisse exister deux réactions parallèles.

L'allure des courbes obtenues à des températures inférieures ne présentent qu'un seul maximum (à un degré d'avancement inférieur à 0,2). Il semble que ces courbes puissent être interprétées par des modèles de germination et de croissance. Cependant, d'autres expériences

doivent être effectuées afin d'obtenir des expériences reproductibles en thermogravimétrie qui pourront alors être modélisées et confirmer ainsi les conclusions apportées ici.

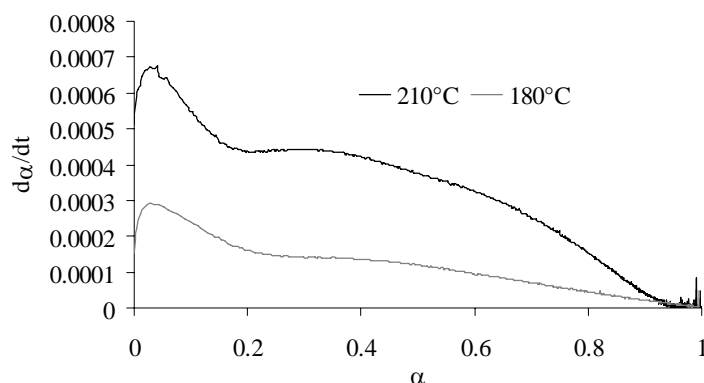


Figure 8. Courbes de vitesse de perte de masse en fonction du degré d'avancement à 180 et 210°C

Références

- Bernat, P., 1994. Thèse Sciences de la vie et de la matière. Université Paris V, René Descartes
- Camaro, S., Ragetly Q., Riglet M.C., 2005. Brevet français 2 859 202 A1
- Dönges, V.E., Z. Anorg, 1947. Chem. 253, 337
- Hirscher, M., Becher M., Haluska M., Dettlaff-Weglikowska U., Quintel A., Dueberg G.S., Choi Y.M., Downes P., Hulman M., Roth S., Stepanek I., Bernier P., 2001. Appl. Phys. A, 72, 129
- Jellinek, F., 1968. « Inorganic sulphur chemistry ». Ed. Nickless G, Elsevier, New York
- Loussot, C., 2006. Thèse Chimie, Université Claude Bernard, Lyon 1.
- Loussot, C., Afanasiev P., Vrinat M., Jobic H., Leverd P.C., 2006. Chem. Mat. 18, 5659
- Loussot, C., Pichon C., Afanasiev P., Vrinat M., Pijolat M., Valdivieso F., Chevarier A., Millard-Pinard N., Leverd P.C., 2006. J. Nucl. Mat. 359, 238
- Middleton, A.W., Ward A.M., 1935. J. Chem. Soc. 1459
- Payen, E., Kasztelan S., Houssenybay S., Szymanski R., Grimblot J., 1989. J. Phys. Chem. 93 (17), 6501
- Pichon, C., 2006. Thèse Génie des Procédés, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne
- Pichon, C., Millard-Pinard N., Valdivieso F., Pijolat M., Chevarier A., Leverd P.C., 2007. J. Nucl. Mat. sous presse
- Tarasov, B.P., Maehlen J.P., Lototsky M.V., Muradyan V.E., Yartys V.A., 2003. J. Alloys Compd. 356-357, 510